

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10095648
PUBLICATION DATE : 14-04-98

APPLICATION DATE : 19-09-96
APPLICATION NUMBER : 08248175

APPLICANT : SUMITOMO METAL MINING CO LTD;

INVENTOR : SUDO SHINGO;

INT.CL. : C04B 18/08

TITLE : PRODUCTION OF ARTIFICIAL AGGREGATE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the residue of heavy metals such as lead by grinding a mixture of ash, bentonite, a composition adjusting material and a specific reducing agent, adding water to the mixture, molding, drying and baking.

SOLUTION: Ash of municipal refuse is mixed with bentonite as a binder, a composition adjusting material composed of a mineral containing a silica such as silica sand, pottery stone, feldspar, kaolinite, kibushi-clay, etc., so as to give a mixture having a chemical composition after the baking comprising 20-80wt.% of silica and 10-35wt.% of calcium oxide. The mixture is mixed with 2-9wt.% calculated as the amount of carbon of coal or coke as a reducing agent, granulated into $\leq 15\mu\text{m}$ average particle diameter, blended with water and molded to give a molding product. The molding product is dried, thrown into a rotary kiln revolving at 0.2-0.8 radian/second revolving speed and baked at 1,000 to 1,250°C for 30 to 120 minutes.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-95648

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 4 B 18/08

識別記号

Z A B

F I

C 0 4 B 18/08

Z A B B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-248175

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月19日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 川本 孝次

千葉県 市川市 中国分 3-18-5 住

友金属鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 早川 至

千葉県 市川市 中国分 3-18-5 住

友金属鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 須藤 真悟

千葉県 市川市 中国分 3-18-5 住

友金属鉱山株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 人工骨材の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 都市ごみの焼却飛灰と組成調合材等を用いて、重金属類、特に健康上問題となる鉛の少ない骨材を得る方法の提供を課題とする。

【解決手段】 原料である都市ごみの飛灰に粘結材としてのベントナイトと組成調合材としての珪砂、陶石、長石、カオリナイト、木節粘度等のシリカを含む鉱物の少なくとも1種とを混合し、要すれば発泡剤として平均粒度10 μ m以下の酸化鉄、炭化珪素を混合し、その後、石炭またはコークスを還元剤として加え、得られた混合物を平均粒径が15 μ m以下となるように粉碎し、次いで、得られた粉碎物に水を加えて成形して成形体を得、その後、要すれば乾燥し、1000~1250℃で30~120分と焼成するものであり、焼成にロータリーキルンを用い、キルンの回転速度を0.2~0.8ラジアン/秒とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 飛灰に粘結材としてのベントナイトと組成調合材とを、得られた混合物の焼成後の化学組成がシリカが20～80重量％で酸化カルシウムが10～35％となるように混合し、還元剤として石炭またはコークスを炭素量換算で2～9％となるように加え、得られた混合物を平均粒径が15 μ m以下となるように粉碎し、次いで、得られた粉碎物に水を加えて成形して成形体を得、その後、要すれば乾燥し、焼成して骨材を得る方法において、焼成温度を1000～1250℃とし、1000～1250℃での滞留時間を30～120分とすることを特徴とする人工骨材の製造方法。

【請求項2】 飛灰に粘結材としてのベントナイトと組成調合材としての珪砂、陶石、長石、カオリナイト、木節粘度等のシリカを含む鉱物の少なくとも1種とを、得られた混合物の焼成後の化学組成がシリカが20～80重量％で酸化カルシウムが0.5～15重量％になるように混合し更に、発泡剤として平均粒度10 μ m以下の酸化鉄、炭化珪素をそれぞれ外割で2～10重量％、0.1～2.5重量％を混合し、更に石炭またはコークスを還元剤として炭素量換算で2～9％を加え得られた混合物を平均粒径が15 μ m以下となるように粉碎し、次いで、得られた粉碎物に水を加えて成形して成形体を得、その後、要すれば乾燥し、焼成して発泡状態の人工骨材を得る方法において、焼成温度を1000～1250℃とし、1000～1250℃での滞留時間を30～120分とすることを特徴とする人工骨材の製造方法。

【請求項3】 焼成にロータリーキルンを用い、キルンの回転速度を0.2～0.8ラジアン/秒とし、1000～1250℃での滞留時間を30～120分とする請求項1または2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】都市ごみの焼却時に排ガスに伴伴され、回収される焼却飛灰（飛灰）の資源化に関し、飛灰から無害な建築、土木用骨材を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】都市ごみの焼却時に発生する飛灰の大半は廃棄物として埋め立て処分されている。しかし、飛灰中には鉛、亜鉛等の重金属類が多く含まれている。このため、埋め立て後の溶出を防止するため、重金属類の溶出防止処理が施されている。

【0003】現在採用されている、あるいは検討されている飛灰より重金属を溶出させないようにするための技術、すなわち無害化技術は以下のようなものである。

【0004】a. 熔融固化法

この方法は、飛灰や焼却炉内に残存する焼却灰（主灰）を加熱熔融し、その後冷却固化するものであり、ものに

よりガラス化される。

【0005】この方法は飛灰や主灰の減容化が図れるものの、エネルギー消費量が高く、コスト的には全く経済性のないものとなりかねない。また生成するスラグガラスの資源化が難しい。

【0006】b. セメント固化法

この方法は、その名の通りセメントを混ぜ込み、固化しようとするものである。

【0007】混合するセメントの分だけ埋め立て量が増量するため最終処分場の寿命を縮めることになり、問題が大きい。コスト的にも、安価であるものの、経済的というにはほど遠い状況である。

【0008】c. キレート処理法

この方法は、鉛や亜鉛等の重金属類をキレート剤と反応させ、安定な化合物に変え、溶出を防止しようとするものである。

【0009】キレート剤が高価であることと、長期の重金属類の安定効果の面での信頼性が低い。また、飛灰や主灰の減容化の面で問題がある。

【0010】d. 酸洗浄法

この方法は、飛灰を酸洗浄し、予め溶出する可能性の高い金属分を除去し、洗浄後の飛灰を埋め立て、洗浄水を別途処理しようとするものである。

【0011】この方法では処理設備が大規模となり、焼却灰の減容化の面でも問題を抱えている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】埋め立て処分場、特に飛灰を処理するための管理型の最終処分場は残余年数が少なくなる一方であり、多くの自治体が処分場の確保と寿命の延長に苦慮しているところである。

【0013】しかし、上記各種の方法は、何れも飛灰の大部分が埋め立て処分としているばかりか、埋め立てせざるを得ない新たな廃棄物すら生みだしかねないものとなっている。

【0014】加えて、セメント固化法、キレート処理法、酸洗浄法といった方法では例えば、重金属類の溶出を長期間、確実に防止できるかどうか、処理コストをどこまで低下させ得るか、処理設備の運転技術を簡便にするにはどうすべきかといった点で解決すべき点は多い。

【0015】これらの課題を解決しようする方法として、本発明者らは都市ごみの焼却飛灰と組成調合材とを用いて焼成後のシリカと酸化カルシウムの含有率を所定の範囲となるように調合して更に必要に応じて発泡剤を加えてロータリーキルンで焼成して鉛や亜鉛等の重金属の溶出を少なくすると共に土木・建築用骨材として使用できる強度と比重特性と化学的品質を持った人工骨材を焼成する方法を検討してきている。この検討の中で新たな問題として、長期の環境変化による有害物の溶出の可能性の排除があがってきている。本発明はロータリーキルンで飛灰を焼成して骨材得るに際し、重金属類、特に健康

上問題となる鉛の少ない骨材を得る方法の提供を課題としている。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の第1の方法は、まず原料である都市ごみの飛灰に粘結材としてのベントナイトと組成調合材とを、得られた混合物の焼成後の化学組成がシリカが20～80重量%で酸化カルシウムが10～35%となるように混合し、還元剤として石炭またはコークスを炭素量換算で2～9%となるように加え、得られた混合物を平均粒径が15 μ m以下となるように粉碎し、次いで、得られた粉砕物に水を加えて成形して成形体を得、その後、要すれば乾燥し、焼成して骨材を得る方法において、焼成温度を1000～1250℃とし、1000～1250℃での滞留時間を30～120分とするものであり、例えばキルンの回転速度と傾きとを調節することにより滞留時間を調整する。

【0017】そして、本発明の第2の方法は、まず原料である都市ごみの飛灰に粘結材としてのベントナイトと組成調合材としての珪砂、陶石、長石、カオリナイト、木節粘度等のシリカを含む鉱物の少なくとも1種とを、得られた混合物の焼成後の化学組成がシリカが20～80重量%で酸化カルシウムが0.5～15重量%になるように混合し更に、発泡剤として平均粒度10 μ m以下の酸化鉄、炭化珪素をそれぞれ外割で2～10重量%、0.1～2.5重量%を混合し、更に石炭またはコークスを還元剤として炭素量換算で2～9%を加え得られた混合物を平均粒径が15 μ m以下となるように粉碎し、次いで、得られた粉砕物に水を加えて成形して成形体を得、その後、要すれば乾燥し、焼成して発泡状態の人工骨材を得る方法において、焼成温度を1000～1250℃とし、1000～1250℃での滞留時間を30～120分とするものである。

【0018】本発明に用いる成形方法としては所定の径になるように成形できるものであれば支障はないが、パンベレタイザーや押し出し成型機を用いると簡便である。また、焼成は連続操業や品質の均一性を勘案してロータリーキルンを用いることが好ましい。この場合にはキルンの回転速度を0.2～0.8ラジアン/秒とし、傾きなどを調整して1000～1250℃での滞留時間を30～120分に調整すれば容易に本発明の目的を達成できる。

【0019】本発明の方法によれば、成形体中の鉛等の揮発が促進され、骨材中に残留する量を著しく減少できる。その結果、得られる骨材から溶出する重金属の量も大きく減少できる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明者らは、飛灰と組成調合材と粘結材と必要に応じて発泡剤を用いて成形体を得、これを焼成することにより人工骨材または人工軽量骨材を

得るに際し、焼成炉としてロータリーキルンを用いれば、キルンの回転速度を0.2～0.8ラジアン/秒として原料のキルン内滞留時間を30～120分とすると重金属類の揮発が促進され、骨材中に残留する鉛等の重金属等の量を著しく減少できることを見出した。

【0021】セメント、石灰焼成時のキルン回転速度は一般的には0.06ラジアン/秒程度が多い。人工軽量骨材では原料を加熱して液層を生成して発泡膨張させる必要があることから原料が融着し易く、これを防止するためキルン回転速度はやや速い0.15ラジアン/秒程度が多い。本発明では骨材焼成と同時に鉛等の重金属の揮発を促進することが必要である。本発明の方法で、焼成炉としてキルンを用いた場合、キルンの回転速度を角速度として0.2～0.8ラジアン/秒とするのは、そうすれば重金属の揮発を著しく促進できるためである。

【0022】すなわち、人工骨材のロータリーキルンでの焼成では、骨材原料中に液相を生成して骨材強度の発現もしくは発泡膨張を行うため、原料を造粒したペレット相互もしくはペレットのキルン内壁への付着が発生しやすい。そのため、これらの原因により発生するペレットの塊状体もしくはキルン焼成帯に発生するリングがキルンの連続運転に支障を及ぼさない程度の温度で骨材原料を焼成するのが一般的である。

【0023】本発明者らはキルン回転速度を増速すると焼成部の温度が30～50℃上昇することを見出した。焼成温度を数十度上昇できることは骨材の物理的特性の向上と鉛等の重金属類の揮発に大きな影響を及ぼすものと思われる。本発明の方法でキルン回転速度を角速度として0.2～0.8ラジアン/秒とすると重金属類の揮発が著しく促進できるのはこの結果と考えている。

【0024】キルン回転速度が0.2ラジアン/秒未満では従来の人工軽量骨材焼成方法と同様の効果しか得られない。また、回転速度0.8ラジアン/秒を越えると、所定温度域での滞留時間を得るためには、キルンの据え付け勾配を極度に小さくするか、キルン長さを著しく長くする必要があり、キルン内での造粒したペレットが機械的損傷を受ける。加えて、キルンの建設コスト、保守の点から現実的でなくなる。

【0025】焼成は1000～1250℃とするが、この組成より低い温度では焼成が十分でなく、この範囲より高い温度では、ペレットの粘結性が高まり、ペレットの付着により操業不能となる確率が高くなるからである。

【0026】1000～1250℃での成形体の滞留時間は30～120分の範囲となるようにキルンの据え付け勾配、キルン内径を設計、あるいは調整する。滞留時間が30分未満では鉛等の重金属類が十分揮発せず、重金属類の焼成した骨材中への残留量が増加する。また、滞留時間が120分を越えると燃焼ガス中の酸素による

酸化が進み、製品強度が低下し、成形体内部の重金属類の揮発率が低下する。

【0027】本発明の方法では、飛灰と組成調合材と、粘結材とを混合した混合物の平均粒径を $15\mu\text{m}$ 以下とするが、 $15\mu\text{m}$ より大きいと、最終的に得られる人工軽量骨材の強度が低下する。なお、この粉砕が均一混合の役割を果たすことは言うまでもないことである。

【0028】粉砕混合して得た混合物に水を加えて転動造粒かまたは押し出し造粒により成形体を得るが、成形体の大きさをどの程度にするかは、主として製品として得る人工軽量骨材の大きさに従う。一般に $5\sim 15\text{mm}$ とすることが多い。

【0029】焼成に用いる炉は温度、加熱時間等の条件を満たすことのできる炉であれば特に種類は規定されな

い。しかし、取り扱い、制御のしやすさからロータリーキルンが好ましい。ロータリーキルンは設備が簡易で焼成した骨材の品質にばらつきが少なく、鉛等の重金属類の溶出を少なくして無害化する場合の信頼性が高いからである。

【0030】

【実施例】以下実施例を用いて本発明を説明する。鉛以外に亜鉛、カドミウムについても鉛と類似した結果となったが、以下には鉛の例を示した。

【0031】(実施例1-1-1~2-2-3)実験に使用した2種類の焼却飛灰、珪砂、長石、ベントナイト、ヘマタイトの化学組成を表1に示した。

【0032】

表1

| 成分 % | 飛灰A | 飛灰B | 珪砂 | 長石 | ベントナイト | ヘマタイト |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| SiO_2 | 20.40 | 16.20 | 95.08 | 65.54 | 65.80 | 1.03 |
| Al_2O_3 | 7.70 | 7.02 | 1.17 | 19.89 | 13.20 | --- |
| Fe_2O_3 | 1.80 | 1.52 | 0.93 | 0.16 | 1.55 | 97.80 |
| CaO | 16.30 | 29.80 | 2.47 | 0.36 | 0.55 | --- |
| MgO | 1.96 | 2.44 | 0.33 | 0.33 | 1.80 | --- |
| Na_2O | 9.14 | 8.08 | 0.01 | 7.36 | 1.59 | --- |
| K_2O | 4.67 | 4.10 | 0.01 | 6.30 | 1.70 | --- |
| ZnO | 5.48 | 4.84 | --- | --- | --- | --- |
| PbO | 2.23 | 1.57 | --- | --- | --- | --- |
| SO_3 | 4.06 | 4.06 | --- | --- | --- | 0.01 |
| Cl | 10.80 | 10.80 | --- | --- | --- | --- |
| I. L | --- | --- | --- | 0.57 | 13.42 | 0.4 |
| 合計 | 84.54 | 90.43 | 100.0 | 99.94 | 86.19 | 98.97 |

表1でI. Lは灼熱減量を示す。

【0033】これらの原料と炭化珪素を表2に示す配合で計量採取してボールミルで粉砕混合した。粉砕した原

料の粒度分布はレーザー回折式粒度分布計で測定した。

【0034】

表2

| | 原料配合 (重量%) | | | | | | |
|---------|------------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| | 飛灰A | 飛灰B | 珪砂 | 長石 | ベントナイト | ヘマタイト | SiC |
| 実施例 1-1 | 65.00 | --- | 30.00 | --- | 5.00 | --- | --- |
| 1-2 | --- | 55.00 | 40.00 | --- | 5.00 | --- | --- |
| 2-1 | 55.00 | --- | 40.00 | --- | 5.00 | 5.00 | 1.00 |
| 2-2 | --- | 35.00 | 40.00 | 20.00 | 5.00 | 5.00 | 1.00 |

得られた粉砕原料に水を加えながらパンペレタイザーで直径 $5\sim 15\text{mm}$ 程度の球状に造粒し乾燥した後、ロー

タリーキルン(焼瓦内径 $300\text{mm}\times$ 長さ 4800m)に供給して焼成した。焼成条件と焼成温度を表3に

示した。焼成後の骨材の化学組成を表4に、原料の平均粒径を表5に示した。焼成した骨材の比重はJIS A 1110に基づいて測定し、圧壊強度は直径約10mm

の骨材について測定した。得られた結果を表5に合わせて示した。

【0035】

表3

| | キルン運転条件 | | | |
|-----------|-------------------|------------------------|---------------|-------------------------|
| | 回転速度 (rad/sec) | 傾 斜 (tan θ) | 滞留時間 (min) | 焼成温度 ($^{\circ}$ C) |
| 実施例 1-1-1 | 0.42 | 0.010 | 71 | 1080 |
| 1-1-2 | 0.63 | 0.010 | 47 | 1090 |
| 1-1-3 | 0.84 | 0.010 | 36 | 1100 |
| 1-2-1 | 0.21 | 0.015 | 95 | 1100 |
| 1-2-2 | 0.42 | 0.015 | 47 | 1140 |
| 1-2-3 | 0.63 | 0.015 | 32 | 1150 |
| 2-1-1 | 0.21 | 0.020 | 71 | 1100 |
| 2-1-2 | 0.31 | 0.020 | 47 | 1130 |
| 2-1-3 | 0.42 | 0.020 | 36 | 1150 |
| 2-2-1 | 0.26 | 0.010 | 114 | 1160 |
| 2-2-2 | 0.47 | 0.010 | 64 | 1180 |
| 2-2-3 | 0.68 | 0.010 | 44 | 1190 |
| 比較例 1-1-1 | 0.21 | 0.010 | 142 | 1040 |
| 1-1-2 | 1.02 | 0.010 | 28 | 1110 |
| 1-2-1 | 0.16 | 0.015 | 126 | 1090 |
| 1-2-2 | 0.84 | 0.015 | 24 | 1160 |
| 2-1-1 | 0.10 | 0.020 | 142 | 1080 |
| 2-1-2 | 0.63 | 0.020 | 24 | 1160 |
| 2-2-1 | 0.21 | 0.010 | 142 | 1160 |
| 2-2-2 | 1.02 | 0.010 | 28 | 1200 |

表4

| | 焼成品の化学組成 (重量%) | | |
|---------|----------------|------------------|--------------------------------|
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
| 実施例 1-1 | 12.54 | 49.73 | 6.64 |
| 1-2 | 19.09 | 55.11 | 5.47 |
| 2-1 | 10.15 | 54.93 | 5.45 |
| 2-2 | 11.47 | 61.35 | 7.53 |

表5

| | 原料平均粒径 μ m | 絶乾比重 | 圧壊強度 kgf | 原料中鉛含有率 % | 骨材中鉛含有率 % |
|--|-------------------|------|-------------|--------------|--------------|
|--|-------------------|------|-------------|--------------|--------------|

| | | | | | |
|-----------|----|------|-----|------|------|
| 実施例 1-1-1 | 10 | 1.94 | 110 | 1.47 | 0.12 |
| 1-1-2 | 12 | 1.94 | 108 | 1.47 | 0.10 |
| 1-1-3 | 12 | 1.95 | 120 | 1.47 | 0.07 |
| 1-2-1 | 9 | 2.16 | 177 | 1.04 | 0.08 |
| 1-2-2 | 8 | 2.08 | 186 | 1.04 | 0.04 |
| 1-2-3 | 10 | 2.10 | 183 | 1.04 | 0.10 |
| 2-1-1 | 11 | 0.77 | 21 | 1.24 | 0.12 |
| 2-1-2 | 10 | 0.70 | 15 | 1.24 | 0.07 |
| 2-1-3 | 9 | 0.65 | 12 | 1.24 | 0.09 |
| 2-2-1 | 13 | 0.71 | 10 | 0.66 | 0.03 |
| 2-2-2 | 12 | 0.68 | 16 | 0.66 | 0.01 |
| 2-2-3 | 10 | 0.69 | 17 | 0.66 | 0.02 |
| 比較例 1-1-1 | 10 | 1.89 | 95 | 1.47 | 0.56 |
| 1-1-2 | 13 | 1.93 | 111 | 1.47 | 0.47 |
| 1-2-1 | 9 | 2.09 | 182 | 1.04 | 0.33 |
| 1-2-2 | 7 | 2.11 | 193 | 1.04 | 0.58 |
| 2-1-1 | 11 | 0.82 | 28 | 1.24 | 0.31 |
| 2-1-2 | 11 | 0.63 | 11 | 1.24 | 0.46 |
| 2-2-1 | 12 | 0.77 | 32 | 0.66 | 0.26 |
| 2-2-2 | 14 | 0.64 | 10 | 0.66 | 0.19 |

表5より回転速度0.2~0.8rad/sec キルン内滞留時間30~120分で焼成すると得られる骨材中に残留する鉛の量は0.12%以下と少なくなっていることがわかる。

【0036】(比較例) 比較例1-1-1~2-2-2は実施例の1-1-1~2-2-2と同一配合とした。そして、表3の条件で焼成した。

【0037】得られた結果を各表に併せて記載した。

【0038】比較例1-1-1、2-1-2、2-2-1では、キルン回転速度は発明の範囲内としたが、キルン内滞留時間を発明の範囲外とした。その結果、骨材中の鉛残留量が約0.3~0.6%と実施例の5倍程度と多くなった。

【0039】比較例1-1-2~2-1-1は、キルン回転速度、キルン内滞留時間共に発明の範囲に該当しない条件とした。その結果、何れも骨材中の鉛残留量が約0.3~0.6%と実施例の5倍程度と多くなった。

【0040】

【発明の効果】本発明の方法によれば、焼却飛灰を無害化して土木・建築用骨材として有効利用するにあたり、骨材中の鉛等の重金属類の残留量を大幅に減少できることから、様々な自然環境の中で骨材の無害化の信頼性を著しく向上するものであり、環境・衛生上極めて意義が大きい。また、揮発した鉛等の重金属類の回収・再利用率も向上することから資源リサイクル上も有意義である。